

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP2001055503

Publication date: 2001-02-27

Inventor: TSURUOKA KAORU; WATABE TAKASHI; YOKOTA MIKIO

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- international: C08L71/02; C08G65/336; C09D171/02; C09J171/02; C09D171/02; C09J171/02; C08L71/00; C08G65/00; C09D171/00; C09J171/00; C09D171/00; C09J171/00; (IPC1-7): C09D171/02; C09J171/02; C08L71/02; C08G65/336

- European:

Application number: JP19990230935 19990817

Priority number(s): JP19990230935 19990817

Report a data error here

Abstract of JP2001055503

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable compsn. having excellent handling properties with a low viscosity, and having curing properties and elongation of the cured product, both adjustable in a wide range by incorporating a polyoxyalkylene polymer containing a hydrolyzable silicon group and a polyoxyalkylene polymer containing a specific hydrolyzable silicon group. **SOLUTION:** An unsatd. group is introduced onto the terminal group of a polyoxyalkylene polymer having a hydroxyl group. Then, the unsatd. group is reacted with a mercapto group of a silicon compd. represented by the formula: HS-R2-SiX3 to form a polyoxyalkylene polymer (B) having a hydrolyzable silicon group represented by the formula: -SiX3. A polyoxyalkylene polymer (A) having a hydrolyzable silicon group represented by the formula: -SiX2R1 in an amt. of 5-95 wt.% is blended with 95-5 wt.% of the component B. In the formula, R1 is a 1-20C (un) satd. monovalent org. group; X is a hydroxyl group or a hydrolzable group; and R2 is a 1-17C divalent hydrocarbon group. The component A and/or the component B have mol.wts. of 8,000-50,000 and mol.wt. distributions Mw/Mn of <=1.7.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-55503

(P2001-55503A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	4 J 0 0 2
C 0 8 G 65/336		C 0 8 G 65/336	4 J 0 0 5
// C 0 9 D 171/02		C 0 9 D 171/02	4 J 0 3 8
C 0 9 J 171/02		C 0 9 J 171/02	4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平11-230935	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成11年8月17日 (1999.8.17)	(72) 発明者	鶴岡 薫 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	渡部 崇 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(74) 代理人	100095599 弁理士 折口 信五

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

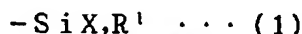
【課題】低粘度で取扱い性に優れ、硬化性および硬化体の伸び特性を広範囲に調整可能なポリオキシアルキレン重合体（以下、POAPという）系硬化性組成物を提供する。

【解決手段】2つの加水分解性基がS iに結合した加水分解性ケイ素基含有POAP（A）と、水酸基含有POAPの末端に不飽和基を導入後、3つの加水分解性基がS iに結合した加水分解性ケイ素基とSH基含有化合物を反応させた加水分解性ケイ素基含有POAP（B）を含有させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)、および、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、該不飽和基と式(3)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させることにより得られる、下記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(B)を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【化1】



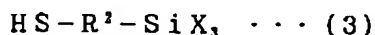
(式(1)中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、Xは水酸基または加水分解性基であり、2個のXは同じでも異なってもよい。)

【化2】



(式(2)中、Xは前記と同じであり、3個のXは同じでも異なってもよい。)

【化3】



(式(3)中、Xは前記と同じであり、3個のXは同じでも異なってもよい。 R^2 は炭素数1~17の2価炭化水素基である。)

【請求項2】ポリオキシアルキレン重合体(A)および/またはポリオキシアルキレン重合体(B)の分子量が8000~50000である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】ポリオキシアルキレン重合体(A)および/またはポリオキシアルキレン重合体(B)の分子量分布 M_w/M_n が1.7以下である請求項1または2記載の硬化性組成物。

【請求項4】ポリオキシアルキレン重合体(A)および/またはポリオキシアルキレン重合体(B)が、開始剤の存在下、複合金属シアン化物錯体を触媒として環状エーテルを重合させて得られるポリオキシアルキレン重合体の誘導体である請求項1~3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項5】ポリオキシアルキレン重合体(A)およびポリオキシアルキレン重合体(B)を併用して製造される請求項1~5のいずれかに記載の硬化性組成物において、ポリオキシアルキレン重合体(A)およびポリオキシアルキレン重合体(B)を任意割合で配合すること特徴とする硬化性組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、湿分存在下で硬化する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、硬化物がゴム弾性を有する

という特徴を生かし、シーラント、接着剤、被覆組成物、密封組成物等の用途に用いられている。そのような重合体としては、特公昭61-18582号公報、特開平3-72527号公報および特開平3-47825号公報に記載されている、ケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体が挙げられる。このような重合体は、柔軟な硬化物を与えられ、また、貯蔵安定性にも優れるなど、物性のバランスが非常に優れており、実用性能が高いことから、実際に工業生産され、接着剤や防水材などの用途において、市場を確立している。

【0003】ところで、ケイ素原子1つ当たり2つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体においては、硬化速度を硬化触媒等の選択によってある程度速くすることはできるが、飛躍的に向上させることはケイ素基の水との反応性から限界があり、速い硬化速度が求められる用途には自ずと限界があった。また、特公昭58-10418号公報および特公昭58-10430号公報には、ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体であって、分子量が6000以下の比較的分子量の重合体が開示されている。このような重合体は、水との反応性が高いことから硬化速度が非常に速い特性を有するが、分子量が6000以下と比較的低分子量であることから、硬化して得られる硬化体の伸びや柔軟性に劣っていた。ケイ素原子1つ当たり3つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する重合体において貯蔵安定性を改善する方法として、特開平10-245482号公報ではポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とのウレタン化反応により得られた重合体、硬化触媒およびアミノ基置換アルコキシシラン類からなる組成物、あるいは特開平10-245484号公報では分子末端がトリアルコキシシリル基であるポリオキシアルキレン重合体および分子末端がアルキルジアルコキシ基であるポリオキシアルキレン重合体の混合物が開示されている。これらの方法においては本質的にポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート置換型トリアルコキシシラン化合物とのウレタン化反応により得られた重合体を用いる。これらの方法におけるポリオキシプロピレンポリオールとイソシアネート基との反応性は低く、有意な反応速度を得るためには、反応促進のため、ウレタン化反応でよく知られている各種の金属塩などの反応促進剤の使用が望ましいが、その場合、反応系内に残存する微量の水分により、アルコキシシリル基が加水分解及び架橋反応を起して重合体が高粘度となる場合が多々あった。また、ウレタン結合自身に起因しても高粘度となることから、作業性に問題を有していた。

【0004】そして、本出願人による特願平10-981803号明細書では、ケイ素原子1つ当たり3つの加

10

20

30

40

50

水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有する分子量が 8000~50000 の重合体が出願されている。この中において、原料ポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した重合体に対し水素化ケイ素化合物であるトリメトキシシランを反応させることにより得られたトリメトキシシリル基を有する重合体、および、同じく末端に不飽和基を導入した重合体に対し水素化ケイ素化合物であるメチルジメトキシシランを反応させることにより得られたメチルジメトキシシリル基を有する重合体を併せて用いる方法が例示されているが、ここに用いられている水素化ケイ素化合物であるトリメトキシシランは、シラン (SiH_4) への不均化により、安全上の問題から、移送、保管等、取り扱い技術上大きな困難を有していた。また、この方法においては、加水分解性ケイ素基の加水分解および架橋反応が速やかに進行することによって、樹脂の硬化速度が速くなる反面、使用可能時間、いわゆるオープンタイムが短すぎ、使用しにくいという欠点を有していた。硬化速度の調整は、一般的には硬化反応の触媒作用を有する各種金属カルボン酸塩や、塩基性および酸性化合物などの種類や量の選択によってある程度可能であることは知られているが、末端の反応性に影響を受けないほど自由に調整することは不可能であった。また、工業的にも様々な硬化速度へ対応可能であることが求められており、硬化性について自由に制御可能な技術が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記問題に鑑み、本発明の目的は、工業的に容易に取り扱い可能なシラン化合物を原料として得られる加水分解性ケイ素基を有する重合体を用い、低粘度で取り扱い性に優れ、かつ、硬化性および硬化後の硬化体の伸び特性を広い範囲で調整可能な硬化性組成物を提供することにある。

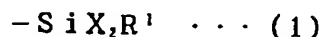
【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明者らは、加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体について検討を行った結果、ケイ素原子 1 つ当たり 2 つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体およびケイ素原子 1 つ当たり 3 つの加水分解性基が結合してなる特定の加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体を併せて用いることによって、低粘度で取り扱い性に優れ、硬化性および硬化後の硬化体の伸び特性を広い範囲で容易に調整可能な硬化性組成物を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記式 (1) で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体 (A)、および、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、該不飽和基と式 (3) で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させることにより得られる、下記式 (2) で表される加水分解性ケイ素

基を有するポリオキシアルキレン重合体 (B) を含有することを特徴とする硬化性組成物を提供するものである。

【0007】

【化 4】



(式 (1) 中、 R^1 は炭素数 1~20 の置換または非置換の 1 価の有機基であり、X は水酸基または加水分解性基であり、2 個の X は同じでも異なってもよい。)

【0008】

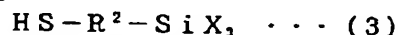
【化 5】



(式 (2) 中、X は前記と同じであり、3 個の X は同じでも異なってもよい。)

【0009】

【化 6】



(式 (3) 中、X は前記と同じであり、3 個の X は同じでも異なってもよい。 R^2 は炭素数 1~17 の 2 価炭化水素基である。)

また、本発明は、上記硬化性組成物において、ポリオキシアルキレン重合体 (A) および/またはポリオキシアルキレン重合体 (B) の分子量が 8000~50000 である硬化性組成物を提供するものである。また、本発明は、上記硬化性組成物において、ポリオキシアルキレン重合体 (A) および/またはポリオキシアルキレン重合体 (B) の分子量分布 M_w/M_n が 1.7 以下である硬化性組成物を提供するものである。

【0010】また、本発明は、上記硬化性組成物において、ポリオキシアルキレン重合体 (A) および/またはポリオキシアルキレン重合体 (B) が、開始剤の存在下、複合金属シアン化物錯体を触媒として環状エーテルを重合させて得られるポリオキシアルキレン重合体の誘導体である硬化性組成物を提供するものである。また、本発明は、ポリオキシアルキレン重合体 (A) およびポリオキシアルキレン重合体 (B) を併用して製造される上記硬化性組成物において、ポリオキシアルキレン重合体 (A) およびポリオキシアルキレン重合体 (B) を任意割合で配合すること特徴とする硬化性組成物の製造方法を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】(ポリオキシアルキレン重合体) 本発明において使用される上記式 (1) で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体 (A) および上記式 (2) で表される加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体 (B) は、以下に述べるように、原料として官能基を有するポリオキシアルキレン重合体 (以下、原料ポリオキシアルキレン重合体という) を使用し、その末端の一部または全部に有機基を介して加水分解性ケイ素基を導入して製造される

ことが好ましく、例えば、特開平3-47825号公報、特開平3-72527号公報、特開平3-79627号公報に記載されているものが挙げられる。

【0012】(原料ポリオキシアルキレン重合体)ポリオキシアルキレン重合体(A)および(B)の原料ポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下かつ開始剤の存在下、環状エーテル等を反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。開始剤としては1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物等が使用できる。環状エーテルとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。環状エーテルは1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン触媒などが挙げられる。

【0013】本発明においては、原料ポリオキシアルキレン重合体として分子量8000~50000の高分子量のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。したがって、アルカリ触媒などを用いて製造した比較的分子量のポリオキシアルキレン重合体に多価ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン重合体や複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。多価ハロゲン化合物の具体例としては、塩化メチレン、モノクロロプロモメタン、臭化メチレン、沃化メチレン、1、1-ジクロル-2、2-ジメチルプロパン、塩化ベンザル、ビス(クロロメチル)ベンゼン、トリス(クロロメチル)ベンゼン、ビス(クロロメチル)エーテル、ビス(クロロメチル)チオエーテル、ビス(クロロメチル)ホルマール、テトラクロルエチレン、トリクロルエチレン、1、1-ジクロルエチレン、1、2-ジクロルエチレン、1、2-ジプロモエチレンなどが挙げられる。これらのうち、塩化メチレン、モノクロロプロモメタンが特に好ましい。

【0014】また、原料ポリオキシアルキレン重合体としては、特に重量平均分子量(M_w) / 数平均分子量(M_n)の比(以下、 M_w / M_n という)が1.7以下のポリオキシアルキレン重合体を使用することが好ましい。また、 M_w / M_n は、1.6以下であることがさらに好ましく、1.5以下であることが特に好ましい。ポリオキシアルキレン重合体(A)および(B)は、このようなポリオキシアルキレン重合体の末端基を変性して加水分解性ケイ素基とすることによって得られる。同じ数平均分子量(M_n)の原料ポリオキシアルキレン重合体を比較した場合、 M_w / M_n が小さいほど、重合体の粘度が低くなり作業性に優れ、かつ、それを原料として得られる加水分解性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体(A)あるいは(B)を硬化させた場合、弾性率が同じものでも硬化物の伸びが大きく

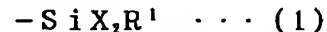
高強度となる。このようなポリオキシアルキレン重合体のなかでは複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤の存在下、環状エーテルを重合させて得られるものが特に好ましく、そのようなポリオキシアルキレン重合体の末端を変性して加水分解性ケイ素基としたものが最も好ましい。

【0015】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、なかでもエーテルおよび/またはアルコール錯体が好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。この場合、エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グリム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)等が好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグリムが特に好ましい。アルコールとしてはトブタノールが好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2以上が好ましい。硬化物特性として柔軟性を大きくしたい場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は2または3が特に好ましい。良好な接着性や硬化性を得る場合には原料ポリオキシアルキレン重合体の官能基数は3~8が特に好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよび2種以上の環状エーテルの共重合物が挙げられる。特に好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は2~6価のポリオキシプロピレンポリオールであり、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記(イ)や(ニ)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン重合体も使用できる。

【0016】(ポリオキシアルキレン重合体(A))ポリオキシアルキレン重合体(A)は、分子鎖の末端または側鎖に下記式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する。

【0017】

【化7】



(式(1)中、 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基、Xは水酸基または加水分解性基、ただし、2個のXは同じでも異なってもよい。)

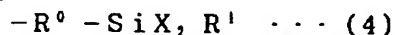
式(1)中 R^1 は炭素数1~20の置換または非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基であり、特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ

基、ケトキシメート基などが挙げられる。

【0018】これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下のアルコキシ基やアルケニルオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはプロベニルオキシ基が例示できる。すなわち、式(1)で表される加水分解性ケイ素基としては、炭素数4以下のアルコキシ基を有するアルキルジアルコキシシリル基を有する構造であることが特に好ましい。ジメトキシメチルシリル基が最も好ましい。ポリオキシアルキレン重合体(A)中の式(1)で表される加水分解性ケイ素基数は、1、2以上が好ましく、2以上がより好ましく、2~8がさらに好ましく、2~6が特に好ましい。式(1)で表される加水分解性ケイ素基は、通常有機基を介して、原料ポリオキシアルキレン重合体に導入される。すなわち、ポリオキシアルキレン重合体(A)は式(4)で表される基を有することが好ましい。

【0019】

【化8】



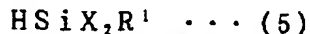
(式(4)中、 R^0 は2価の有機基であり、 R^1 、Xは上記と同じである。)

2価の有機基として好適なものは、たとえば、置換または非置換の炭素数1~20の2価の炭化水素基が挙げられる。 R^0 の好ましいものは炭素数1~17の2価の炭化水素基であるが、より好ましくは炭素数8以下のアルキレン基またはフェニレン基であり、特に好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等である。原料ポリオキシアルキレン重合体へ加水分解性ケイ素基を導入する方法は、特に限定されないが、たとえば以下の(イ)~(ニ)の方法が挙げられる。

(イ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に、オレフィン基を導入した後、式(5)で表される水素化ケイ素化合物を反応させる方法。

【0020】

【化9】



(式(5)中、 R^1 、Xは前記と同じである。)

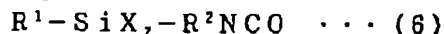
オレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物を、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法が挙げられる。環状エーテルを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン重合体の側鎖にオレフィン基を導入する方法も使用できる。また、水素化ケイ素化合物を反応させる際には、白金系触媒、ロジウ

ム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィン錯体などの白金系触媒が好ましい。また、水素化ケイ素化合物を反応させる反応は、30~150℃、好ましくは60~120℃の温度で数時間行うことが好ましい。

(ロ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に式(6)で表される化合物を反応させる方法。

【0021】

10 【化10】



(式(6)中、 R^1 、Xは前記と同じであり、 R^2 は炭素数1~17の2価の炭化水素基である。)

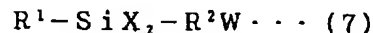
R^2 は炭素数1~17の2価の炭化水素基であるが、好ましくは炭素数8以下のアルキレン基またはフェニレン基であり、特に好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等である。上記反応の際には、公知のウレタン化触媒を用いてもよい。また上記反応は20~200℃、好ましくは50~150℃の温度で数時間行うことが好ましい。

20

(ハ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式(7)で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法

【0022】

【化11】



30

(式(7)中、 R^1 、 R^2 、Xは前記と同じであり、Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれる活性水素含有基である。)

(ニ)水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端にオレフィン基を導入した後、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である式(7)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。Wがメルカプト基である式(7)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。上記反応の際には、ラジカル発生剤などの重合開始剤を用いてもよく、場合によっては重合開始剤を用いることなく放射線や熱によって反応させてもよい。重合開始剤としては、たとえばパーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の重合開始剤や金属化合物触媒などが挙げられる。重合開始剤としては具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、t-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネートなどが挙げ

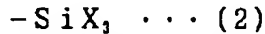
50

られる。また上記反応は20~200℃、好ましくは50~150℃で数時間~数十時間行うことが好ましい。

【0023】(ポリオキシアルキレン重合体(B))ポリオキシアルキレン重合体(B)は、分子鎖の末端または側鎖に下記式(2)で表される加水分解性ケイ素基を有する。

【0024】

【化12】



(式(2)中、Xは前記と同じであり、3個のXは同じでも異なってもよい。)

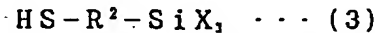
式(2)中のXにおける加水分解性基としては、前記と同じであるく、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、カルバモイル基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基などが挙げられる。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXとしては炭素数4以下のアルコキシ基やアルケニルオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはプロベニルオキシ基が例示できる。すなわち、式(2)で表される加水分解性ケイ素基としては、炭素数4以下のアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基を有する構造であることが特に好ましい。トリメトキシシリル基が最も好ましい。

【0025】トリアルコキシシリル基を有する重合体は非常に反応性が高く、特に初期の硬化速度が非常に速い。通常、加水分解反応においては、水との反応によりシラノール基を発生し($-\text{SiX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow -\text{SiOH} + \text{HX}$ で表されるシラノール基発生反応)、さらに生じたシラノール基どうしが縮合、またはシラノール基と加水分解性ケイ素基を縮合してシロキサン結合を生じる反応(縮合反応)によって進むと考えられている。いったんシラノール基が発生した後は、縮合反応は順調に進むと考えられる。トリアルコキシシリル基は、アルキルジアルコキシシリル基またはジアルキルアルコキシシリル基と比較して、シラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速い。したがって、本発明の硬化性組成物は、短時間で充分な強度特性を発現し、特に接着性発現に至るまでの時間が短いという効果を有すると考えられる。またトリアルコキシシリル基のうち、炭素数が小さいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基の方が、炭素数の大きいアルコキシ基を有するトリアルコキシシリル基よりもシラノール基発生反応の初期における反応速度が速いため好ましく、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基がシラノール基発生反応の初期における反応速度がきわめて速いため最も好ましい。ポリオキシアルキレン重合体(B)中の式(2)で表される加水分解性ケイ素基数は、1、2以上が好ましく、2以上がより好ましく、2~8がさらに好ましく、2~6が特に好まし

い。ポリオキシアルキレン重合体(B)は、水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の末端に不飽和基を導入した後、該不飽和基と式(3)で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させることにより得られる。

【0026】

【化13】



(式(3)中、Xは前記と同じである。3個のXは同じでも異なってもよい。R²は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

式(3)で表されるケイ素化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリイソプロベニルオキシシランなどが挙げられる。上記方法にて得られるポリオキシアルキレン重合体は、硬化速度の大きいという特性を有し、かつ低粘度で作業性に優れるという特徴を有する。また、原料の入手も容易で、工業的にも有用である。導入法の詳細については、前記ポリオキシアルキレン重合体(A)の加水分解性ケイ素基を導入する方法(二)において説明したのと同様である。

【0027】本発明におけるポリオキシアルキレン重合体(A)および(B)の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できるが、それぞれ8000~50000であることが好ましい。柔軟性が重視されるシーラントなどの用途には、ポリオキシアルキレン重合体(A)および(B)の分子量は、それぞれ8000~50000であることが好ましく、8000~25000であることが特に好ましく、12000~20000であることが最も好ましい。また強度が要求される接着剤などの用途には、ポリオキシアルキレン重合体(A)および(B)の分子量は、それぞれ8000~30000であることが好ましく、8000~20000であることがより好ましく、12000~20000であることが特に好ましい。8000より低い場合は硬化物が脆いものとなり30000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。

【0028】(硬化性組成物)本発明の硬化性組成物は、併用するポリオキシアルキレン重合体(A)および(B)の割合を自由に交えることによって、硬化性および硬化後の硬化体の伸び特性を広い範囲で調整できる。ポリオキシアルキレン重合体(A)の割合が大きいほど、硬化後の伸び特性や柔軟性に優れた組成物が得られ、ポリオキシアルキレン重合体(B)の割合が大きいほど、硬化速度が大きいという効果があり、接着性発現に至る硬化性に優れた組成物が得られる。本発明において、ポリオキシアルキレン重合体(A)および(B)の割合は、用途や必要とする特性などに応じてその割合を任意に選択することができるが、具体的には、ポリオキシアルキレン重合体(A)と(B)の割合が、重量比で

(A) : (B) = 5 ~ 95 : 95 ~ 5 が好ましく、さらに (A) : (B) = 20 ~ 80 : 80 ~ 20 がより好ましく、(A) : (B) = 30 ~ 70 : 70 ~ 30 が最も好ましい。併用するポリオキシアルキレン重合体 (A) および (B) の割合が、記載した範囲外であると、ポリオキシアルキレン重合体 (A) または (B) を単独で使
10 用した場合と比べ、特性の改善効果が小さくなるため、好ましくない。ポリオキシアルキレン重合体 (B) の割合の大きいものを接着剤やシーリング材などとして使用した場合、硬化性の速いことから、施工後の接着性の強度の発現が速いという効果が得られ、特に、接着性が発現するまでの間、被着体を動かないように固定していなければならぬような使用方法や、短時間で接着したい場合、また、低温下での硬化を速くしたい場合などにおいて有用である。一方で、硬化物の伸び特性については、ポリオキシアルキレン重合体 (A) の割合の大きいものほど優れることから、用途や必要とする特性に応じてポリオキシアルキレン重合体 (A) および (B) の割合を任意に変えることで、その時々最適な組成物を得ることが肝要である。

【0029】本発明の硬化性組成物において、ポリオキシアルキレン重合体 (A) および (B) の混合物の 25℃における粘度の上限は、28000 cps 以下が好ましく、23000 cps 以下が特に好ましい。また、ポリオキシアルキレン重合体 (A) および (B) の混合物の 25℃における粘度の下限は、特に制限ないが、1000 cps 以上が好ましく、5000 cps 以上が特に好ましい。本発明の硬化性組成物は、必須ではないが、以下に示すような添加剤を 1 種または 2 種以上含んでいても良い。以下、添加剤について説明する。

【0030】(充填剤) 充填剤としては公知の充填剤が使用できる。充填剤の使用量はポリオキシアルキレン重合体 (A) および (B) の合計 100 重量部に対して 0.001 ~ 1000 重量部、特に 50 ~ 250 重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。充填剤の具体例としては、平均粒径 1 ~ 20 μm の重質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径 1 ~ 3 μm の軽質炭酸カルシウム、表面を脂肪酸や樹脂酸系有機物で表面処理した膠質炭酸カルシウム、軽微性炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム類、フ
40 ームシリカ、沈降性シリカ、表面シリコーン処理シリカ微粉体、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、樹脂ビーズ、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤、石棉、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンフ

ァイバー等の繊維状充填剤等が挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。

【0031】これらの中で最も一般的なものとしては炭酸カルシウムが挙げられる。この場合膠質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムを併用することが特に好ましい。膠質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムを併用する場合の両者の重量比は、特に制限ないが、通常 10 : 1 ~ 1 : 10 であり、好ましくは 3 : 1 ~ 1 : 3 である。また、無機質あるいは有機質の公知の中空体を使用
10 できる。中空体は、比重が低いことから、組成物およびその硬化物を軽量化、および組成物の糸引き性が改善されるなど、作業性が向上する。無機質の中空体としては、ケイ酸系中空体および非ケイ酸系中空体が例示でき、ケイ酸系中空体としては、シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーンが、非ケイ酸系中空体としてはアルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が例示でき、シラスバルーンおよびガラスバルーンが特に好ましく、ガラスバルーンが最も好ましい。ガラスバルーン
20 の平均粒子径、平均粒子密度等には特に限定はないが、通常平均粒子径 10 ~ 500 μm 程度、好ましくは 30 ~ 100 μm、平均粒子密度 0.1 ~ 0.6 g/cc 程度、好ましくは 0.15 ~ 0.3 g/cc 程度、嵩密度 0.05 ~ 0.5 g/cc 程度、好ましくは 0.07 ~ 0.3 g/cc 程度、耐圧強度 10 ~ 1000 kg/cm² 程度、好ましくは 15 ~ 300 kg/cm² 程度、嵩容量 90% 以上のものが一般的である。ガラスバルーンの形状等にも特に限定はないが、真球に近いものほど組成物の粘度が低くなることから好ましい。

【0032】また、有機質の中空体としては、熱硬化性樹脂の中空体と熱可塑性樹脂の中空体が例示でき、熱硬化性樹脂の中空体としてはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バルーンが、熱可塑性樹脂の中空体としては、サランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレン-アクリル系バルーンが例示できる。また、熱可塑性樹脂の中空体の表面を熱硬化性樹脂でコーティングしたものや、架橋した熱可塑性樹脂の中空体も使用できる。粒子としては、いわゆる中空体の他に、空
40 孔を有する多孔質の中空粒子が挙げられ、予め発泡したものでもよく、また、発泡剤を含むものを配合後に発泡させてもよい。有機質の中空体を用いた場合、組成物およびその硬化物を軽量化する効果の他、硬化後の硬化物の引張特性において低モジュラスで伸びに優れるという特徴を有する硬化性組成物を得ることができる。また、有機質中空体の表面を不活性無機粉体でコーティングしたハイブリッド型の中空体も挙げられ、具体的には、ポリアクリロニトリルを主成分とする中空体の表面を炭酸カルシウム、タルク、チタンなどの粉体でコーティング
50 したものが、他の充填剤とのなじみのよいことから好ま

しい。

【0033】無機質の中空体の具体例としては、例えば、シラスバルーンとしてはウインライト（イチ化成）等が、ガラスバルーンとしてはスコッチライト（グラスパブルズ（3M）、CEL-STAR（東海工業）、Q-CEL（バシフィックケミカル）、MICRO BALLOON（EMERSON & CUMING）、CELAMIC GLASS MODULES（PITTSBURGH CORNING CORP.）等が、フライアッシュバルーンとしてはCEROSPHERES（PFA MARKETING LTD.）、FILLITE（FILLITE U. S. A. INC.）等が、アルミナバルーンとしてはBW（昭和電工）、ジルコニアバルーンとしてはHOLLOW ZIRCONIUM SPHERES（ZIRCOA）等が、カーボンバルーンとしてはクレカスフェア（呉羽化学）、カーボスフェア（GENERAL TECHNOLOGIES CORP.）等が挙げられる。有機質の中空体の具体例としては、例えば、フェノールバルーンとしてはPHENOLIC MICROBALLOONS（UCC）等が、エポキシバルーンとしてはECCOSPHERES EP（EMERSON & CUMING）等が、尿素バルーンとしてはECCOSPHERES VF-0（EMERSON & CUMING）等が、サランバルーンとしてはSARAN MICROSPHERES（DOWCHEMICAL COMPANY）、エクスパンセル（日本フィライト）、マツモトマイクロスフェア（松本油脂製薬）等が、ポリスチレンバルーンとしてはDYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE（ARCO POLYMERS INC.）、EXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS（BASF WYANDOTTE CORP.）等が、架橋型スチレン-アクリル酸バルーンとしてはSX863（P）（日本合成ゴム）等が挙げられる。また、有機質中空体の表面を不活性無機粉体でコーティングしたハイブリッド型の中空体としては、マツモトマイクロスフェア-MFLシリーズ（松本油脂製薬）等が挙げられる。中空体の使用量は、ポリオキシアリルキレン重合体（A）および（B）の合計量100重量部に対して0.01～100重量部、好ましくは0.1～50重量部、さらに好ましくは0.3～40重量部が好ましい。中空体、特にガラスバルーンのような比較的脆い材質の中空体の混合にあたっては、混合時の剪断力によって中空体が壊れないよう注意することが必要である点を除けば、通常の充填剤と同様にして扱うことができる。

【0034】（可塑剤）可塑剤としては公知の可塑剤が使用できる。可塑剤の使用量はポリオキシアリルキレン重合体（A）および（B）の合計100重量部に対して0.001～1000重量部が好ましい。可塑剤の具体

例としては、フタル酸ジ（2-エチルヘキシル）、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステル等のアルコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン；2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル類等のポリエステル系可塑剤；ポリオキシアリルキレン、ポリエステル、ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、アルキド樹脂、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエンおよびブタジエン-アクリロニトリル共重合体等の高分子可塑剤等が挙げられる。

【0035】これらのうち、ポリオキシアリルキレン重合体（A）および（B）との相溶性の観点から、ポリオキシアリルキレンが好ましい。このようなポリオキシアリルキレンとしては、分子量4000以上のものが好ましく、また、複合シアン化物錯体等を使用して製造されたMw/Mnが1.5以下のポリオキシアリルキレンが、低分子量体が少なくかつ低粘度である点から好ましい。このようなポリオキシアリルキレンとしては、水酸基含有ポリオキシアリルキレンでも良く、その水酸基を他の有機基に変換して得られる重合体でも良い。具体的には末端水酸基をエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合などの結合を介して、アルキル基、アルケニル基等の炭化水素基で封止した重合体に変換したものが特に好ましい。最も好ましくはエーテル結合を介してアリル基で封止した重合体である。これらの可塑剤は用途や目的に応じて適宜選択することができる。汎用性の高いフタル酸ジ（2-エチルヘキシル）の使用が最も一般的であるが、たとえば、高耐候を向上させたい場合は、分子量の大きい、いわゆる高分子可塑剤を使用し、また、接着剤用途の場合は、可塑剤は必ずしも必要ではなく、むしろ可塑剤を使用しない無可塑配合とすることで接着性を向上することができる。これらの可塑剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0036】（溶剤）また、本発明の組成物を硬化性組成物として用いる場合、粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加することもでき、特に、主として接着剤用途等の可塑剤を使用しない無可塑配合において、粘度を調整する際に有用である。溶剤の使用量はポリオキシアリルキレン重合体（A）および（B）の合計100重量部に対して0.001～500重量部が好ましい。溶剤としては脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール

類、ケトン類、エステル類、エーテル類、エステルアルコール類、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類を使用できる。アルコール類は、本発明の組成物を長期に保存する場合、保存安定性が向上するので好ましい。アルコール類としては、炭素数1~10のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソペンチルアルコール、ヘキシルアルコール等が特に好ましい。

【0037】(硬化促進触媒) 本発明における硬化性組成物を硬化させる際には加水分解性基含有ケイ素基の硬化反応を促進する硬化促進触媒を使用してもよい。具体的な例としては下記の化合物が挙げられる。それらの1種または2種以上が使用される。硬化促進触媒はポリオキシアルキレン重合体(A)および(B)の合計100重量部に対して0.0001~10重量部使用することが好ましい。具体的には、次に挙げるスズ化合物が挙げられる。2-エチルヘキサ酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズなどの2価スズの各種化合物。ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズモノアセテート、ジブチルスズマレート等のジアルキルスズジカルボキシレートやジアルキルスズモノカルボキシレートのような有機スズカルボン酸塩、ジアルキルスズビスアセチルアセトナート、ジアルキルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシドなどのスズキレート化合物、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物、ジアルキルスズオキシドとアルコキシシラン化合物の反応物、ジアルキルスズジアルキルスルフィドなどの4価スズの各種化合物。なお、スズキレート化合物としては、ジブチルスズビスアセチルアセトナート、ジブチルスズビスエチルアセトアセテート、ジブチルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシドなどが挙げられる。また、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物としては、ジブチルスズオキシドとフタル酸ジ옥チルやフタル酸ジイソノニルなどのフタル酸エステルとを加熱混合して反応させ液状にしたスズ化合物が挙げられる。この場合エステル化合物としては脂肪族、芳香族カルボン酸のエステル以外にもテトラエチルシリケートやその部分加水分解縮合物などもエステル化合物として使用できる。また、これらのスズ化合物を低分子アルコキシシランなどと反応あるいは混合した化合物も好ましく使用できる。

【0038】また、スズ化合物以外に使用できる硬化促進剤としては次のものが挙げられる。アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、有機カルボン酸ビスマス塩、有機カルボン酸鉛塩等の他の金属塩。リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)等の酸性化合物。ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、N、N-ジメチル-オクチルアミンなどの脂肪族モ

ノアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族ポリアミン化合物、芳香族アミン化合物、アルカノールアミン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランや3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシランカップリング剤等のアミン化合物。ビスマス化合物やスズ化合物はアミン化合物、特に一級アミン化合物と併用すると、硬化促進効果が向上するので併用が好ましい。また、上記の酸性化合物とアミン化合物などの塩基性化合物を組み合わせることによって、とくに高温でより高い硬化促進効果を示す。硬化促進剤は1種または2種以上を組み合わせ使用できる。

【0039】(接着性付与剤) さらに基材との接着性を改良する目的で接着性付与剤が用いられる。これらの接着性付与剤としては(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカプト基含有シラン類、エポキシ基含有シラン類、カルボキシル基含有シラン類等のシランカップリング剤が挙げられる。(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類としては、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。アミノ基含有シラン類としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-[(N-ビニルベンジル)-2-アミノエチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アニリノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0040】メルカプト基含有シラン類としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。エポキシ基含有シラン類としては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。カルボキシル基含有シラン類としては、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。また、2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シラン類とエポキシ基

含有シラン類との反応物、アミノ基含有シラン類と（メタ）アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応物、エポキシ基含有シラン類とメルカプト基含有シラン類との反応物、メルカプト基含有シラン類どうしの反応物等が挙げられる。これらの反応物は該シランカップリング剤を混合し室温～150℃の温度範囲で攪拌することによって容易に得られる。その反応時間は特に制限ないが、通常1～8時間であればよい。上記の化合物は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。シランカップリング剤の使用量はポリオキシアルキレン重合体（A）および（B）の合計100重量部に対して0～30重量部が好ましい。

【0041】接着性付与剤として、エポキシ樹脂を添加してもよい。また、必要に応じてさらにエポキシ樹脂硬化剤を併用してもよい。本発明の組成物に添加しうるエポキシ樹脂としては、一般のエポキシ樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂の例としては、たとえば、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA-グリシジルエーテル型エポキシ樹脂等の難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA/プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、4-グリシジロキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジル等のジグリシジルエステル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルー-オ-トルイジン、トリグリシジリソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン等の多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂等の不飽和重合体のエポキシ化物等の一般に使用されているエポキシ樹脂やエポキシ基を含有するビニル系重合体等が挙げられる。エポキシ樹脂の使用量はポリオキシアルキレン重合体（A）および（B）の合計100重量部に対して0～100重量部が好ましい。

【0042】また、本発明の組成物に上記エポキシ樹脂の硬化剤（または硬化触媒）を併用してもよい。このような硬化剤としては一般に用いられるエポキシ樹脂用硬化剤が挙げられる。エポキシ樹脂用硬化剤の具体例としては、たとえば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノ）フェノール等のアミン類またはそれらの塩類、またはケチミン化合物

等のブロックドアミン類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ジシアンジアミド類、三フッ化ホウ素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ピロメリット酸無水物等のカルボン酸無水物、フェノキシ樹脂、カルボン酸類、アルコール類等、エポキシ基と反応しうる基を平均して分子内に少なくとも1つ有するポリオキシアルキレン系重合体（末端アミノ化ポリオキシプロピレングリコール、末端カルボキシル化ポリオキシプロピレングリコール等）、末端が水酸基、カルボキシル基、アミノ基等で修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体等の液状末端官能基含有重合体、ケチミン化合物等が挙げられる。エポキシ樹脂用硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.1～300重量部が好ましい。

【0043】（貯蔵安定剤）また本発明の硬化性組成物の貯蔵安定性をさらに改良するために貯蔵安定剤を添加できる。貯蔵安定剤とは、少量の水の存在下でポリオキシアルキレン重合体（A）および（B）の加水分解を抑制しうる化合物あるいは脱水効果が高い化合物をいう。このような化合物としては（1）低分子量アルコール、（2）ケト-エノール互変異性化合物、（3）鉍酸、（4）加水分解性アルキルエステル、（5）水との反応性が高いケイ素化合物、（6）加水分解性有機チタン化合物、（7）脱水剤として機能するケイ酸含有化合物、および（8）メルカプト基含有化合物から選ばれる化合物が好ましい。これらは単独で用いることも併用することもできる。

（1）低分子量アルコールとしては、炭素数10以下のアルキルモノアルコール、炭素数10以下のアルキルポリアルコール等が使用でき、具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、2-ブタノール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、1-ヘキサノール、オクチルアルコール、2-エチルヘキサノール、セロソルブ、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなども使用できる。

【0044】（2）ケト-エノール互変異性化合物としては、炭素数10以下の化合物が使用でき、分子内にメチレン基およびメチレン基の両隣にカルボニル基を有する酸素原子含有炭化水素化合物であることが好ましく、炭素数10以下の1,3-ジケトン化合物または炭素数10以下のβ-ケトエステル化合物が特に好ましい。具体的には、アセチルアセトン；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチルなどのアセト酢酸エステル化合物；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルなどのマロン酸エステル化合物等が挙げられる。

(3) 鉍酸としては塩酸、硫酸、硝酸等が挙げられる。
 (4) 加水分解性アルキルエステルとしては、リン酸アルキルエステル、オルトギ酸アルキルエステル、オルト酢酸アルキルエステルが使用でき、具体的には、 $[\text{Me}_2\text{CHO}]_2\text{P}(=\text{O})(\text{OH})$ 、 $[\text{Me}_2\text{CHO}]_2\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $(\text{EtO})_2\text{P}(=\text{O})(\text{OH})$ 、 $(\text{EtO})\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $(\text{MeO})_2\text{P}(=\text{O})(\text{OH})$ 、 $(\text{MeO})\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $(\text{BuO})_2\text{P}(=\text{O})(\text{OH})$ 、 $(\text{BuO})\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 、 $(\text{PrO})_2\text{P}(=\text{O})(\text{OH})$ 、 $(\text{PrO})\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 等が挙げられる。なお、Meはメチル基、Etはエチル基、Prはプロピル基、Buはブチル基を表し、以下においても同様である。オルトギ酸アルキルエステルとしては、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルトギ酸トリプロピル、オルトギ酸トリブチル等が、オルト酢酸アルキルエステルとしては、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル等が挙げられる。

(5) 水との反応性が高いケイ素化合物としては、ポリオキシアルキレン重合体(A)および(B)の末端の加水分解性ケイ素基の加水分解より速く加水分解するケイ素化合物が好ましい。加水分解の速度は、加水分解性ケイ素基の種類や官能基数にもよるが、本発明においては、ポリオキシアルキレン重合体(B)の末端の式

(2) で示される加水分解性ケイ素基の加水分解性速度が速く、これより速く加水分解するケイ素化合物が好ましい。

【0045】水との反応性が高いケイ素化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。テトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、テトラプロピルシリケート、テトラブチルシリケートなどのテトラアルキルシリケート。テトラメチルシリケートおよび/またはテトラエチルシリケートの部分加水分解縮合物。メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシラン。ビニルトリメトキシシランなどのアルケニルトリアルコキシシラン。フェニルトリメトキシシランなどのアリールトリアルコキシシラン。メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシランなどのクロロシラン類。ヘキサメチルジシラザンなどのシラザン類。その他、下記の化合物。

【0046】 $\text{CH}_2=\text{Si}(\text{ON}=\text{CMe}_2)_2$ 、
 $\text{MeSi}(\text{NMe}_2)_3$ 、
 $\text{MeSi}(\text{ONMe}_2)_3$ 、
 $\text{MeSi}(\text{NMeC}(=\text{O})\text{Me})_3$ 、
 $\text{MeSi}(\text{OCMe}=\text{CH}_2)_3$ 。

【0047】(6) 加水分解性有機チタン化合物としてはテトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラオクチルオキシチタン、およびそれらの縮合

物、 $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_2$ 、 $[\text{OCMe}=\text{CHCOMe}]_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_2$ 、 $[\text{OC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2]_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_2$ 、 $[\text{OCHMeCOOH}]_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)_3$ 、 $[\text{OCOC}_1\text{H}_3]_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OCHMe}_2)[\text{OCOC}_1\text{H}_3]$ 、イソプロポキシチタンジメタクリレートモノイソステアレート、イソプロポキシチタントリス(4-アミノベンゾエート)、イソプロポキシチタントリス(ジオクチルホスフェート)等より選ばれる化合物が好ましい。

(7) 脱水剤として機能するケイ酸含有化合物としてはゼオライトが好ましい。

(8) メルカプト基含有化合物としてはドデシルメルカプタン、t-ブチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプトシラン、2-メルカプトプロピオン酸、チオサリチル酸などのメルカプト基含有カルボン酸、チオグリコール酸2-エチルヘキシルなどのメルカプト基含有エステル化合物、カブキユア3-800(ダイヤモンドシャムロックケミカルズ社製両末端メルカプト基含有ポリオキシアルキレン)のようなメルカプト基含有ポリマーやチオフェノール、チオ安息香酸などから選ばれる化合物が好ましい。

【0048】これらのうち、(1)低分子量アルコール、(2)ケト-エノール互変異性化合物、(3)鉍酸、(4)加水分解性アルキルエステル、(5)水との反応性が高いケイ素化合物、および(8)メルカプト基含有化合物から選ばれる化合物が特に好ましく、(5)水との反応性が高いケイ素化合物が最も好ましく、コスト、効果の点からビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメチルシリケートおよび/またはテトラエチルシリケートの部分加水分解縮合物が最も好ましい。貯蔵安定剤の含有量は、ポリオキシアルキレン重合体(A)および(B)の合計100重量部に対して0~30重量部が好ましい。鉍酸またはクロロシランのように加水分解により強い酸を発生するような化合物は1重量部以下でその効果を発揮する。これらの貯蔵安定剤は、硬化触媒が添加される以前か少なくとも同時に添加されることが好ましい。

【0049】(チキソ性付与剤)また、垂れ性の改善のためチキソ性付与剤を使用してもよい。このようなチキソ性付与剤としては、有機酸処理炭酸カルシウム、水添ひまし油、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ、脂肪酸アミド等が用いられる。チキソ性付与剤の使用量はポリオキシアルキレン重合体(A)および(B)の合計100重量部に対して、0.1重量部~10重量部で使用されることが一般的であり、好ましくは2~6重量部である。

(老化防止剤)また、老化防止剤としては、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート

系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物等、一般に用いられている酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤が適宜用いられる。これらの老化防止剤は、併用してもよく、また、併用することが特に好ましい。特に、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤から2種またはすべてを組み合わせる使用することにより、それぞれの特徴を生かして全体として効果を向上させる場合があることから、好ましい方法である。具体的には、3級または2級のヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系および/またはホスファイト系酸化防止剤を組合せることが特に効果的である。老化防止剤の使用量はそれぞれポリオキシアルキレン重合体(A)および(B)の合計100重量部に対して0.1~10重量部の範囲であることが好ましい。0.1重量部未満では耐候性の改善の効果が少なく、5重量部を越えると、効果に大差がなく経済的に不利である。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系および/またはホスファイト系抗酸化剤が好ましく、具体的には、以下のものが例示できる。

【0050】ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH(以上いずれも大内新興化学工業製)、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-616、アデカスタブAO-15、アデカスタブAO-18、アデカスタブAO-328、アデカスタブAO-37(以上いずれも旭電化工業株式会社製)、IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)。

【0051】光安定剤としては、2級および/または3級ヒンダードアミン系化合物が好ましく、具体的には、チヌビン622LD、チヌビン144、CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)、アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-62、アデカスタブLA-67、アデカスタブLA-63P、アデカスタブLA-68LD(以上いずれも旭電化工業株式会社製)、サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744(以上いずれも三共株式会社製)などが例示できる。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物またはベンゾエート系化合物が好ましく、具体的に

は、チヌビンP、チヌビン234、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン329、チヌビン213、チヌビン120(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)が例示できる。また、上記化合物の混合物であるチヌビンB5353、チヌビンB75(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製)なども使用できる。

【0052】(空気硬化性化合物、光硬化性化合物)はこりの付着性や表面タックを長期にわたり改善する目的で、空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加できる。これらの化合物は、単独で用いても良いが、併用することがより好ましい。その使用量はポリオキシアルキレン重合体(A)および(B)の合計100重量部に対して0.001~50重量部が好ましい。空気酸化硬化性化合物としては、空気中の酸素により反応を起す不飽和基を分子内に含有する化合物が好ましい。具体的には、桐油、アマニ油、エノ油、大豆油、ひまわり油、麻実油などの乾性油、乾性油を変成して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油と官能性ポリオキシアルキレンとの反応生成物、乾性油とイソシアネート化合物との反応生成物(ウレタン化油)、乾性油により変成されたアクリル系重合体、乾性油により変成されたエポキシ樹脂、乾性油により変成されたシリコン樹脂、また、ポリブタジエン、炭素数5~8のジエンの重合体や共重合体等のジエン系重合体、アリロキシ基含有グリコールと多価カルボン酸との重縮合により得られるアリロキシ基含有ポリエステル化合物(空乾性不飽和ポリエステル)、さらには該重合体や共重合体の各種変性物(マレイン化変性、ポイル油変性等)等が挙げられる。光硬化性化合物としては、光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化を起し硬化などの物性的変化を生ずるものが使用できる。この種の化合物としては、モノマー、オリゴマー、樹脂またはそれらを含む組成物など多くのものが知られ、また市販されており、これら公知の化合物を任意に使用できる。これらのうち、トリメチロールプロパン等の多価アルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール等のヒドロキシ化合物とアクリル酸やメタクリル酸を反応させて得られる(メタ)アクリロイル基を含有する化合物等の多官能アクリレート類が最も汎用的に用いられる。

【0053】(モジュラス調整剤)また、硬化物のモジュラスと表面のべとつきの調整の目的で、分子内に1個のシラノール基を有する化合物、あるいは分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物を添加できる。これらの化合物の添加により、表面のべとつきを悪化させることなく、モジュラスを低減する効果が得られる。その使用量はポリオキシアルキレン重合体(A)および(B)の合計100重量部に対して0~10重量部が好ましい。分子内に1個のシラノール基を有する化合物としては、トリメチルシラノール、トリエチ

ルシラノール、トリフェニルシラノールなどが挙げられる。分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物としては、N-トリメチルシリルアセトアミド、ヘキサメチルジシラザン、メトキシトリメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、イソプロピルオキシトリメチルシラン、ブトキシトリメチルシラン、ヘキシルオキシトリメチルシラン、2-エチルヘキシルオキシシラン、n-オクチルオキシシラン、2-クロロプロピルオキシトリメチルシラン、フェノキシトリメチルシラン、2-メチルフェノキシトリメチルシラン、2-クロロフェノキシトリメチルシラン、メトキシジメチルフェニルシラン、メトキシメチルジフェニルシラン、フェノキシジメチルフェニルシランなどが挙げられる。また、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価ヒドロキシ化合物の水酸基をトリメチルシリルエーテル化した化合物等も使用できる。

【0054】(その他) 顔料として酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料を使用することができる。また、用途に応じて、防カビ材、難燃剤等、公知の添加剤を使用することができる。また、塗料用途に使用されている艶消し剤を添加することも可能である。本発明の硬化性組成物は、加水分解性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体、充填剤および硬化促進剤を配合し、さらに必要に応じて添加剤を任意に配合することにより得ることができる。本発明の硬化性組成物は、湿気により硬化させることができる。硬化温度は、種々の温度にすることができ、室温程度の低温から高温までの広い範囲にすることができる。通常、0~35℃の範囲で硬化させることが好ましく、特に20~25℃の範囲で硬化させることが好ましい。本発明の硬化性組成物は、シーラント、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、特に硬化物自体の十分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適である。

【0055】

【実施例】製造例1~9で製造した重合体(P1~P9)を用いて、硬化物を作製した実施例および比較例を以下に示す。なお、部とは重量部を示す。製造例1~6において、水酸基価換算分子量とは、原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン重合体の水酸基価から換算した分子量を示す。 M_w/M_n はゲルパーミエーションクロマトグラフにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定した値である。検量線はスチレンの標準サンプルを用いて作成した。

【0056】(製造例1) ポリオキシアルキレン重合体(A)

グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールに、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去してポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次に塩化アリルを反応させて、未反応の塩化アリルを除去し、精製して、末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対し、水素化ケイ素化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(P1)を得た。

【0057】(製造例2) ポリオキシアルキレン重合体(A)

プロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレンジオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対し水素化ケイ素化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(P2)を得た。

【0058】(製造例3) ポリオキシアルキレン重合体(A)

水酸化カリウム触媒を用いて得られた水酸基価換算分子量3000のポリオキシプロピレンジオールに、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加し、加熱減圧下メタノールを留去して、末端水酸基をナトリウムアルコキシドに変換した。次にクロロプロモメタンと反応させて高分子量化を行った後、続いて塩化アリルを反応させて精製して末端にアリルオキシ基を有するポリプロピレンオキシド($M_w/M_n = 2.0$)を得た。これに水素化ケイ素化合物であるメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量9000のポリプロピレンオキシド(P3)を得た。

【0059】(製造例4) ポリオキシアルキレン重合体(B)

グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にアリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反応物に対し、シリル化合物である3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを、重合開始剤である2,2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリルを用いて反応させ、末端に

トリメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド (P4) を得た。

【0060】(製造例5) ポリオキシアルキレン重合体 (B)

プロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレンジオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にア

リル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。この反

応物に対し、シリル化合物である3-メルカプトプロピ

ルトリメトキシシランを、重合開始剤である2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリルを用いて反応さ

せ、末端にトリメトキシシリル基を有するポリプロピレ

ンオキシド (P5) を得た。

【0061】(製造例6) ポリオキシアルキレン重合体

グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドの

重合を行い、水酸基価換算分子量10000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリオキシプロピレントリオールを

得た後、精製した。これにγ-イソシアネートプロピル

トリメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い、末

端にトリメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキ

シド (P6) を得た。

【0062】(製造例7-1) 高分子可塑剤

グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドを

反応させて得られた水酸基価換算分子量17000、かつ $M_w/M_n = 1.3$ のポリオキシプロピレントリオールを用い、製造例1と同様の方法で末端にア

リル基を有するポリプロピレンオキシド (D1) を得た。

(製造例7-2) 高分子可塑剤

グリセリンを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒の存在下、プロピレンオキシドの

重合を行い、水酸基価換算分子量10000、かつ $M_w/M_n = 1.2$ のポリオキシプロピレントリオールを

得た後、精製した。(D2)

【0063】(製造例8-1) 硬化促進触媒

ガラス製反応器中でトルエン150cm³にジブチルス

ズオキシド0.2モルを加え、2-エチルヘキサノール

0.1モルを添加して、加熱攪拌下トルエンと共沸して

くる水を除去しながら、理論量の水が留去し終わるまで

反応させた。その後、アセチルアセトン0.1モルを加

え、さらにトルエンと共沸してくる水を除去しながら、

理論量の水が留去し終わるまで反応させた。微量の沈殿

物を除去するために濾過を行い、さらにトルエンを減圧

下で留去し、淡黄色のスズ化合物 (E1) が得られた。

(製造例8-2) 硬化促進触媒

還流冷却管と攪拌機を取り付けたガラスの三ツ口フラス

コに、ジブチルスズオキシド1モルと2-エチルヘキサ

ン酸エチル0.5モルを加え、窒素雰囲気下で攪拌しな

がら120℃で5時間加熱して、均一の淡黄色のスズ化

合物 (E2) を得た。

【0064】(製造例9-1) モジュラス調整剤

滴下ロートと還流冷却管と攪拌機をつけたガラス製の反

応容器に、トリメチロールプロパン1モルを入れ、さら

に粉碎した水酸化ナトリウムを3.3モル添加した。攪

拌下室温で滴下ロートからトリメチルクロロシラン3.

0モルを1時間かけて滴下した。滴下終了後40℃に昇

温して8時間攪拌した。反応が進むにつれて反応容器内

に細かな塩化ナトリウムが析出してきた。核磁気共鳴ス

ペクトルでトリメチルシリル基を分析することにより、

反応がほぼ終了したことを確認した後、反応混合物を濾

過し、濾液を塩化アンモニウム水溶液、イオン交換水の

順で水層がpH試験紙で確認してほぼpH7なるまで充

分洗浄後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄してから、

有機層に無水硫酸ナトリウムを入れて乾燥した。無水硫

酸ナトリウムを濾過によって除去し、減圧下で蒸留精製

してトリメチロールプロパンのトリメチルシリルエー

テル (F1) を得た。

(製造例9-2) モジュラス調整剤

滴下ロートと還流冷却管と攪拌機をつけたガラス製の反

応容器に、2-エチルヘキシルアルコール1.5モルを

入れ、室温でトリメチルクロロシラン0.5モルとヘキ

サメチルジシラザン0.5モルの混合物を攪拌下で2時

間かけて滴下した。滴下終了後、40℃で5時間攪拌

し、さらに0.2モルのメタノールを添加して室温で終

夜放置した。翌日、副生した塩化アンモニウムを濾過で

除去し、濾液を塩化アンモニウム水溶液で洗浄した後

に、無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過してから、減圧下

で蒸留精製して2-エチルヘキシルアルコールのトリメ

チルシリルエーテル (F2) を得た。

【0065】(実施例1~7および比較例1~4) 重合

体P1~P6を表1に示す割合で室温(25℃)にて配

合し、均一に混合し、本発明の組成物Pa~Pgおよび

比較例としてPh~Pkを得た。これらの各々90gを

100mlのガラス瓶に入れ、B型粘度型を用いて25

℃における粘度の測定を行った。粘度の測定結果を表1

に示す。

【0066】

【表1】

下で留去し、淡黄色のスズ化合物 (E1) が得られた。

(製造例8-2) 硬化促進触媒

還流冷却管と攪拌機を取り付けたガラスの三ツ口フラスコに、ジブチルスズオキシド1モルと2-エチルヘキサン酸エチル0.5モルを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら120℃で5時間加熱して、均一の淡黄色のスズ化合物 (E2) を得た。

【0064】(製造例9-1) モジュラス調整剤

滴下ロートと還流冷却管と攪拌機をつけたガラス製の反応容器に、トリメチロールプロパン1モルを入れ、さらに粉碎した水酸化ナトリウムを3.3モル添加した。攪拌下室温で滴下ロートからトリメチルクロロシラン3.0モルを1時間かけて滴下した。滴下終了後40℃に昇温して8時間攪拌した。反応が進むにつれて反応容器内に細かな塩化ナトリウムが析出してきた。核磁気共鳴スペクトルでトリメチルシリル基を分析することにより、反応がほぼ終了したことを確認した後、反応混合物を濾過し、濾液を塩化アンモニウム水溶液、イオン交換水の順で水層がpH試験紙で確認してほぼpH7なるまで充分洗浄後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄してから、有機層に無水硫酸ナトリウムを入れて乾燥した。無水硫酸ナトリウムを濾過によって除去し、減圧下で蒸留精製してトリメチロールプロパンのトリメチルシリルエーテル (F1) を得た。

(製造例9-2) モジュラス調整剤

滴下ロートと還流冷却管と攪拌機をつけたガラス製の反応容器に、2-エチルヘキシルアルコール1.5モルを入れ、室温でトリメチルクロロシラン0.5モルとヘキサメチルジシラザン0.5モルの混合物を攪拌下で2時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃で5時間攪拌し、さらに0.2モルのメタノールを添加して室温で終夜放置した。翌日、副生した塩化アンモニウムを濾過で除去し、濾液を塩化アンモニウム水溶液で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥、濾過してから、減圧下で蒸留精製して2-エチルヘキシルアルコールのトリメチルシリルエーテル (F2) を得た。

【0065】(実施例1~7および比較例1~4) 重合体P1~P6を表1に示す割合で室温(25℃)にて配合し、均一に混合し、本発明の組成物Pa~Pgおよび比較例としてPh~Pkを得た。これらの各々90gを100mlのガラス瓶に入れ、B型粘度型を用いて25℃における粘度の測定を行った。粘度の測定結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
重合体	Pa	Pb	Pc	Pd	Pe	Pf	Pg	Ph	Pi	Pj	Pk
P1	75	50	25	50				50		100	
P2					50	50					
P3							50		50		
P4	25	50	75		50		50				100
P5				50		50					
P6								50	50		
粘度 [cps]	9000	9000	9000	11000	11000	13000	14000	30000	35000	9000	9000
取り扱い性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	良好	良好

【0067】（実施例8～14および比較例5～8）P a～P kの各組成物100部に対し、モジュラス調整剤、空気硬化性化合物、チキソ性付与剤を添加して混合した後、さらに充填剤、可塑剤、接着性付与剤、光硬化性化合物、老化防止剤を添加して均一に混合し、これを主剤とした。他方、2-エチルヘキサンスズとラウリルアミンを重量比で3対1の割合で混合・反応した硬化触媒および可塑剤、充填剤を混合し、これを硬化剤とした。各添加剤の種類および量は表2に示した通りである。上記主剤および硬化剤を混合して得られた組成物について、以下の試験を行った結果を表2に示す。尚、主剤および硬化剤は使用の直前に混合して用いた。

＜タックフリー試験＞JIS A5758に準拠してタックフリー試験を行った。主剤および硬化剤を均一に混

＊ 合後、速やかにガラス板上に厚さ約3mmにヘラを用いて平らにならし、標準状態に置いた。エタノールで清浄した指先で、表面を軽く触れ、平らにならしたときから組成物が指先に付着しなくなるまでに要した時間を測定し、タックフリータイム（T. F. T.）とした。

＜H型引張試験＞JIS A5758に準拠してH型引張試験を行った。主剤および硬化剤を均一に混合し、JIS A5758に準拠し、被着体にアルミニウム板を用いてH型試験体を作製した。標準状態で14日間、さらに30℃で14日間養生した後、引張試験を行い、50%モジュラス（E50 単位：kg/cm²）および最大伸度（E 単位：%）を測定した。

【0068】

【表2】

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
配合	Pa	Pb	Pc	Pd	Pe	Pf	Pg	Ph	Pi	Pj	Pk
重合体											
（主剤）											
モジュラス調整剤					0.7		0.4				
F1											
F2	1.3	1.3	1.3					1.3	1.3	1.3	1.3
F3*1						0.4					
F4*2					0.5						
空気硬化性化合物	5	5	5			8	5	5	5	5	5
光硬化性化合物	3	3	3	10			3	3	3	3	3
充填剤	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
重質炭酸カルシウム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
可塑剤	30	30	30	50				30	30	30	30
DOP*4								20	20	20	20
サンソサイザー*5	20	20	20								
D1					50						
D2						50					
チキソ性付与剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
水添ひまし油											
接着性付与剤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
エビコート8*6											
老化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ベンゾトリアゾール系光安定剤											
ヒンダードアミン系光安定剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ヒンダードフェノール系酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
（硬化剤）											
硬化触媒	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
E4*7											
可塑剤	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
DOP											
充填剤	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
重質炭酸カルシウム	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
カオリン											
試験結果											
T.F.T. [hr]	0.5	0.3	0.2	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	20	0.1
H50 [kg/cm ²]	1.9	2.0	2.0	1.8	1.8	1.7	2.1	2.4	2.3	1.9	2.1
E [%]	520	360	240	370	380	400	350	320	300	700	150

【0069】表中の添数字は、以下のものを示す。

50 *1: F3: フェニルオキシトリメトキシシラン

*2: F4: ヘキサメチルジシラザン
 *3: アロニクスM309: 東亜合成製の特種アクリレート
 *4: DOP: フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
 *5: サンソサイザー: 4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)
 *6: エピコート828: 油化シェルエポキシ社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂
 *7: E4: 2-エチルヘキサンスズ/ラウリルアミン=3/1の混合・反応物
 【0070】(実施例15~21および比較例9~12) Pa~Pkの各組成物100部に対し、老化防止剤、チキソ性付与剤を室温にて混合分散したものに、予め加熱乾燥により水分を除去した充填剤を添加し室温に*

*にて混合し、さらに可塑性および貯蔵安定剤を添加して室温にて混合した。さらに接着性付与剤、硬化触媒を添加して室温にて混合・脱泡した後、空気中の湿分の進入を遮ることのできるシーリング材用カートリッジに充填して、組成物を得た。各添加剤の種類および量は表3に示した通りである。得られた組成物について、主剤および硬化剤を混合して得られた組成物を用いる代わりに、組成物をカートリッジから押し出して用いた他は実施例1と同様の方法で、タックフリーおよびH型引張試験を行った。試験結果を表3に示す。

【0071】

【表3】

配合	重合体	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
充填剤	膠質炭酸カルシウム	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
	重質炭酸カルシウム	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
可塑性付与剤	DOP*4	40	40	40				40	40	40	40	40
	D1				40	40						
	D2						40					
接着性付与剤	脂肪酸アミド	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
接着性付与剤	G1*8	1	1	1	2			1	1	1	1	1
	G2*9					2	2					
	G3*10	1	1	1		1	1	1	1	1	1	1
貯蔵安定剤	VTMS*11	3	3	3		3		3	3	3	3	3
	TES*12				3		3					
老化防止剤	ベンゾトリアゾール系光安定剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ヒンダードアミン系光安定剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ヒンダードフェノール系酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	硬化触媒											
硬化触媒	AC*13	1	1	1				1	1	1	1	1
	E1				1							
	E2					1						
	E3*14						1					
	DBTDL*15				0.5							
試験結果	T.F.T. [hr]	0.7	0.5	0.3	0.7	0.7	0.8	0.5	0.5	0.6	30	0.2
	M50 [kg/cm ²]	6.0	6.3	6.5	5.5	5.5	5.2	6.2	6.9	6.8	6.6	6.8
	E [N]	160	120	80	130	140	150	110	90	80	200	30

【0072】表中の添数字は、以下のものを示す。

- *4: DOP: フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
 *8: G1: N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン
 *9: G2: N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン
 *10: G3: 3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン
 *11: VTMS: ビニルトリメトキシシラン
 *12: TES: テトラエトキシシラン
 *13: AC: ジブチルスズビスアセチルアセトナート
 *14: E3: ジブチルスズオキシドと酢酸との反応物
 *15: DBTDL: ジブチルスズジラウレート

【0073】(実施例22~28および比較例13~1

6) Pa~Pkの各組成物100部に対し、老化防止剤、チキソ性付与剤を混合分散したものに、予め加熱乾燥により水分を除去した充填剤および顔料を添加し混合し、さらに溶剤および貯蔵安定剤を添加して混合した。さらに接着性付与剤、硬化触媒を添加して混合・脱泡した後、空気中の湿分の進入を遮ることのできるシーリング材用カートリッジに充填して、組成物を得た。各添加剤の種類および量は表4に示した通りである。得られた組成物について、試験例2と同様の方法で、タックフリーおよびH型引張試験を行った。試験結果を表4に示す。

【0074】

【表4】

		実施 例22	実施 例23	実施 例24	実施 例25	実施 例26	実施 例27	実施 例28	比較 例13	比較 例14	比較 例15	比較 例16
配合	重合体	Pa	Pb	Pc	Pd	Pe	Pf	Pg	Ph	Pi	Pj	Pk
充填剤	膠質炭酸 ^{*16}	50	50	50	20	20	20	50	50	50	50	50
	重質炭酸 ^{*16}	30	30	30	80	80	80	30	30	30	30	30
顔料	酸化チタン	5	5	5	15	15	15	5	5	5	5	5
溶剤	ハイゾール ^{*16}	5	5	5				5	5	5	5	5
粘性付与剤	脂肪酸アミド	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
接着性付与剤	G1 ^{*8}	3	3	3	5		1	3	3	3	3	3
	G2 ^{*9}					5						
	G3 ^{*10}	1	1	1		1		1	1	1	1	1
	エビコート828 ^{*6}						5					
貯蔵安定剤	VTMS ^{*11}	5	5	5		5		5	5	5	5	5
	TES ^{*12}				5		5					
老化防止剤	ベンゾトリアゾール系光安定剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ヒンダードアミン系光安定剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ヒンダードフェノール系酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬化触媒	AC ^{*13}	2	2	2				2	2	2	2	2
	E1				2							
	E2					2						
	E3 ^{*14}						2					
	DBTDL ^{*15}				0.5							
試験	T.F.T. [hr]	0.5	0.3	0.2	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	20	0.1
結果	M50 [kg/cm ²]	11.2	10.6	10.0	9.7	9.6	9.2	10.7	11.3	11.8	9.3	12.0
	E [%]	45	36	22	35	33	38	30	15	20	200	80

【0075】表中の添数字は、以下のものを示す。

*16：ハイゾール：日本石油化学社製の炭化水素系高沸点溶剤

*8：G1：N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン

*9：G2：N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン

*10：G3：3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン

*6：エビコート828：油化シェルエポキシ社製のビスフェノールA型エポキシ樹脂

*11：VTMS：ビニルトリメトキシシラン

*

*12：TES：テトラエトキシシラン

*13：AC：ジブチルスズビスアセチルアセトナート

*14：E3：ジブチルスズオキシドと酢酸との反応物

*15：DBTDL：ジブチルスズジラウレート

【0076】

【発明の効果】本発明によれば、工業的に容易に取り扱い可能なシラン化合物を原料として得られる加水分解性ケイ素基を有する重合体を用い、低粘度で取り扱い性に優れ、かつ、硬化性および硬化後の硬化体の伸び特性を広い範囲で調整可能な硬化性組成物を得ることができ

る。

フロントページの続き

(72)発明者 横田 幹男
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CH05W CH05X GJ00
4J005 AA02 BB02 BD08
4J038 DF021 DF022 GA01 GA03
GA13 GA15 MA14 MA15 NA04
NA12 NA23 PA20 PC02
4J040 EE021 EE022 EE031 EE032
GA01 GA05 GA24 GA31 JB04
LA01 LA05 LA06 MA02 QA01